

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/17718 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 47/36**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/10001**

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. August 2001 (30.08.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 43 122.4 31. August 2000 (31.08.2000) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JÄGER, Karl-Friedrich [DE/DE];** Weinbietstr. 18, 67117 Limburgerhof (DE). **ZAGAR, Cyrill [DE/DE];** Untere Clignetstrasse 8, 68167 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056**
Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING A SOLID HERBICIDE FORMULATION**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER HERBIZIDEN FESTFORMULIERUNG**

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a solid herbicide formulation containing a) a herbicide from the group of sulfonylurea, or the salts thereof which are useful in the agricultural domain, b) optionally at least one other herbicide, c) optionally a safener, and d) at least one formulation adjuvant. A suspension is formed in water, consisting of the sulfonylurea a), optionally at least one other herbicide b), optionally a safener c) and at least one formulation adjuvant d). The suspension is adjusted to a pH value between 6.5 and 8 by adding an acid or a base, and is then dried to obtain the solid formulation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung, enthaltend a) ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze, b) gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere Herbizide, c) gegebenenfalls einen Safener, d) einen oder mehrere Formulierungshilfsstoffe, wobei man den Sulfonylharnstoff a) gegebenenfalls mit einem weiteren oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6, 5 bis 8 einstellt und zur Festformulierung trocknet.

WO 02/17718 A1

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung auf der Basis von Sulfonylharnstoffen mit ggf. weiteren Herbiziden und ggf. Safenern sowie Formulierungshilfsstoffen.

10

Sulfonylharnstoffe mit herbizider Wirkung sind aus dem Stand der Technik, z.B. aus EP-388 873, EP-559 814, EP-291 851 und DE-40 07 683 und den Conference Proceedings "Fluorine in Agriculture", 9.-11- Januar 1995, Manchester, Kap. "New Fluoro Intermediates for Herbicidal Sulfonylureas" bekannt.

15

Zu dieser allgemeinen Stoffklasse gehört auch Tritosulfuron der Formel Ia, das ein besonders bevorzugter Sulfonylharnstoff im Sinne der erfindungsgemäßen Festformulierung ist.

20

Formulierungen auf der Basis von Sulfonylharnstoffen sind beispielsweise aus der EP-A 0859 548 und der EP-A 0955 809 bekannt.

25 Aus der Literatur ist bekannt, daß Formulierungen, die Sulfonylharnstoffe enthalten, bezüglich der Stabilität der Wirkstoffe problematisch sind, da der Wirkstoff sich unter ungünstigen Bedingungen im Lauf der Zeit zersetzen kann. Die gewünschte herbizide Wirkung ist dann nicht mehr gegeben. Die Tendenz zur
30 Zersetzung ist auch hinsichtlich der Registrierungsanforderungen problematisch, da bei der Registrierung bestimmte Mindestanforderungen an die Stabilität von PS-Wirkstoffen in Formulierungen gestellt werden.

35 In der JP-A 62/084004 wird die Verwendung von Calciumcarbonat und Natrium-tripolyphosphat zur Stabilisierung von Sulfonharnstoff enthaltenden Formulierungen beschrieben.

Die JP-A 63/023806 beschreibt eine Problemlösung durch Verwendung
40 spezieller Trägerstoffe und Pflanzenöle zur Herstellung fester Sulfonylharnstoff-haltiger Formulierungen. Die JP-A 08/104603 beschreibt ähnliche Effekte bei der Verwendung von epoxydierten natürlichen Ölen. Beiden vorstehend genannten Anmeldung haben als gemeinsames Merkmal die Inkorporation von Pflanzenölen in der
45 Festformulierung, um neben einer verbesserten Stabilität die wir-

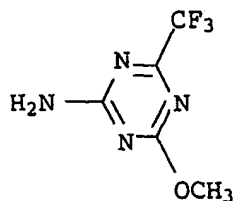
2

kungssteigernden Effekte dieser als Adjuvantien wirksamen Stoffe zu nutzen.

Bei der Einarbeitung von Pflanzenölen in flüssige Formulierungen 5 (in der Regel Suspensionskonzentrate) werden ähnliche Effekte ausgenutzt (vgl. EP-A 313317 und EP-A 554015).

Die Tendenz zur Zersetzung von Tritosulfuron der Formel Ia kann beispielsweise dadurch erkannt werden, daß der Gehalt an Wirk- 10 stoff abnimmt oder der Gehalt eines Zersetzungsproduktes, wie beispielsweise 2-Amino-4-methoxy-6-trifluormethyltriazin (AMTT) der Formel A,

15



A

20

zunimmt.

Aus der EP-A 0124 295 ist bekannt, daß stabile wäßrige Formulierungen bestimmter Sulfonylharnstoffe dadurch erhalten werden können, daß wäßrigen Suspensionen der Wirkstoffe landwirtschaftlich 25 brauchbare Salze von Carbon- oder anorganischen Säuren, deren pH zwischen 6 und 10 liegt, zugesetzt werden. In der EP-A 0124 295 werden ausschließlich wäßrige Zusammensetzungen beschrieben.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Festformulierungen mit Sulfonylharnstoffen als Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen, deren Lagerstabilität deutlich verbessert ist gegenüber den Festformulierungen des Standes der Technik.

35

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung, enthaltend

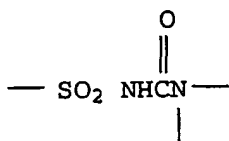
- 40 a) ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze,
- b) gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere Herbizide,
- c) gegebenenfalls einen Safener,
- 45 d) einen oder mehrere Formulierungshilfsstoffe,

3

dadurch gekennzeichnet, daß man den Sulfonylharnstoff a) gegebenenfalls mit einem weiteren oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 einstellt und zur Festformulierung trocknet.

Als Sulfonylharnstoffe a) kommen generell Verbindungen mit der Struktureinheit

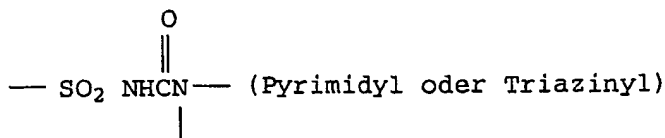
10



15

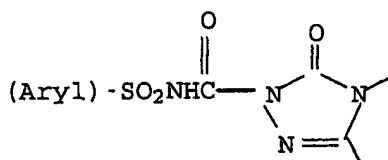
in Betracht, insbesondere mit der Struktureinheit

20



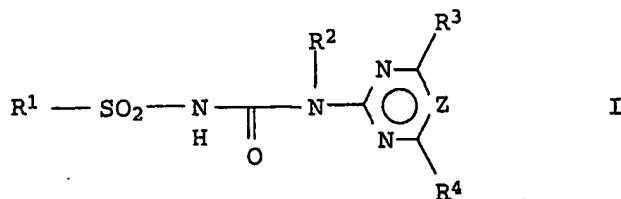
25 oder der Struktureinheit

30



Bevorzugt werden Sulfonylharnstoffe der Formel I verwendet,

35



40

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

45 R^1 N-(C₁-C₄-Alkyl)-N-(C₁-C₄-alkylsulfonyl)amino oder einen aromatischen oder heteroaromatischen Ring, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Benzyl, 1H-Pyrazol-5-yl, Pyridin-2-yl, Thiophen-3-yl und Imidazo[1,2-a]pyridin-3-yl,

- wobei der aromatische Ring gewünschtenfalls ein bis drei Substituenten tragen kann, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, 3-Oxetanyloxycarbonyl, Amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Formylamino, C₁-C₄-Alkyl-carbonylamino, (C₁-C₄-Alkylcarbonylamino)-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, (C₁-C₄-Alkylsulfonylamino)-C₁-C₄-alkyl.
- 10 R² Wasserstoff oder Methyl
- R³ und R⁴ unabhängig voneinander
Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy,
15 C₁-C₄-Halogenalkoxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino,
Di-(C₁-C₄-alkyl)amino
- Z N, CH

20 oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

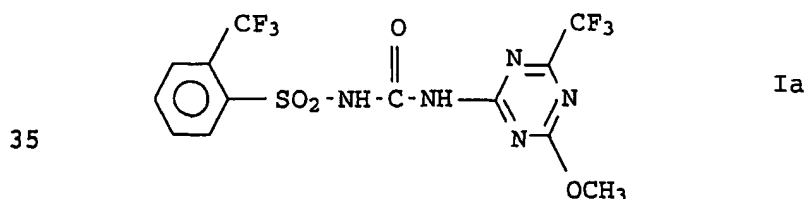
Besonders bevorzugte Sulfonylharnstoffe der Formel I sind

- ACC 322140;
- 25 Amidosulfuron;
Azimsulfuron (N-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]-carbonyl]-1-methyl-4-(2-methyl-2H-tetrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-sulfonamid];
Bensulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]methyl]benzoat);
30 Ethyl 2-[[[[[(4-chloro-6-methoxy-2-pyrimidinyl)-amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat (Chlorimuron ethyl);
2-Chloro-N-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzolsulfonamid (Chlorsulfuron);
- 35 Chlorsulfoxim;
Cinosulfuron;
Cyclosulfamuron;
Ethametsulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[[4-ethoxy-6-(methyl-amino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-benzoat);
40 Ethoxysulfuron;
Flazasulfuron;
Flupyrsulfuron (Methyl 2-[[[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-6-(trifluormethyl)-3-pyridin-carboxylat);
45 Halosulfuron-methyl ;
Imazosulfuron;

5

- Methyl 2-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat (Metsulfuron methyl);
 Nicosulfuron (2-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-N,N-dimethyl-3-pyridincarboxamid);
 5 Oxasulfuron;
 Primisulfuron (Methyl 2-[[[(4,6-bis(difluormethoxy)-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
 Prosulfuron;
 Pyrazosulfuron-ethyl (Ethyl 5-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-
 10 amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxylat);
 Rimsulfuron (N-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]-3-(ethylsulfonyl)-2-pyridinsulfonamid);
 Sulfosulfuron;
 15 Sulfometuron-methyl (Methyl 2-[[[(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat());
 Thifensulfuron-methyl (Methyl-3-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-2-thiophenecarboxylat);
 20 2-(2-Chlorethoxy)-N-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzolsulfonamid (Triasulfuron);
 Tribenuron-methyl (Methyl 2-[[[N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-N-methylamino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
 Triflusulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[4-(dimethylamino)-6-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]-
 25 amino]sulfonyl]-3-methylbenzoat) und
 Tritosulfuron (N[[[4-methoxy-6-(trifluoromethyl)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]-2-(trifluoromethyl)benzenesulfonamide)
 der Formel Ia,

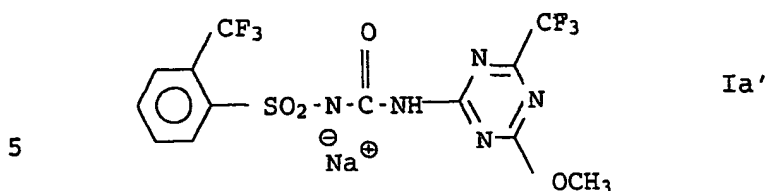
30



- und Tritosulfuron-Natriumsalz (N-[[[4-methoxy-6-(trifluoro-
 40 methyl)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]-2-(trifluoro-
 methyl)benzenesulfonamide, monosodium salt) der Formel Ia'

45

6



Besonders bevorzugt sind Tritosulfuron und Tritosulfuron-Natrium-
10 salz.

Der Anteil der Sulfonylharnstoffe a) oder ihrer landwirtschaft-
lich brauchbaren Salze liegt zwischen 0,5 und 85 Gew.-%, vorzugs-
weise zwischen 25 und 75 Gew.-%, bezogen auf die Festformulie-
15 rung.

Gegebenenfalls kann ein weiteres oder mehrere Herbizide b) im
erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden. Geeignete
Herbizide b) sind beispielsweise Cinidon-ethyl, Florasulam, Flu-
20 carbazon, Procarbazon, Bentazon, Dicamba, MCPA, Mecoprop-P, Cle-
foxidim, Cycloxidim und deren landwirtschaftlich brauchbaren
Salze.

Besonders bevorzugt sind Cinidon-ethyl, Flucarbazon, Procarbazon
25 und Dicamba.

Die Mitverwendung der Herbizide b) ist optional. Werden sie mit-
verwendet, liegt ihr Anteil oder der ihrer landwirtschaftlich
brauchbaren Salze zwischen 0,5 und 75 Gew.-%, bezogen auf die
30 Festformulierung.

Gegebenenfalls kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch ein Safe-
ner c) mitverwendet werden. Geeignete Safener c) sind beispiels-
weise Cloquintocet, Cloquintocet-mexyl, Dicyclonon, Furilazol,
35 Fenchlorazol, Fenchlorazol-ethyl, Mefenpyr, Mefenpyr-diethyl,
Isoxadifen, Isoxadifen-ethyl und deren landwirtschaftlich brauch-
baren Salze.

Besonders bevorzugt sind Dicyclonon, Isoxadifen und Isoxadifen-
40 ethyl.

Die Mitverwendung der Safener c) ist optional. Werden sie mit-
verwendet, liegt ihr Anteil oder der ihrer landwirtschaftlich
brauchbaren Salze zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, bezogen auf die
45 Festformulierung..

7

Neben den vorstehend beschriebenen Komponenten a), b) und c) werden beim erfindungsgemäßen Verfahren noch Formulierungshilfsmittel in einer Menge von 15 bis 99,5 Gew.-% mitverwendet.

- 5 Als oberflächenaktive Stoffe kommen dabei die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkylpolyglykoside, Kondensationsprodukte von sulfo-
- 10 niertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Phenols oder der Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Phenols mit Formaldehyd und Natriumsulfit, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol,
- 15 Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Iso-tridecylalkohol, Fettalkohol/Ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxylierte Triarylphenole, Salze phosphatierter Triarylphenolethoxylate Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester,
- 20 Ligninsulfit-Ablaugen oder Methylcellulose oder deren Mischungen in Betracht.

Bei Mitverwendung oberflächenaktiver Stoffe liegt deren Anteil im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.%, bezogen auf das

25 Gesamtgewicht der festen Mischung.

- Als Trägerstoffe eignen sich beispielsweise Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calciumsulfat,
- 30 Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Thioharnstoff und Harnstoff, pflanzliche Produkte wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver, Attapulgit, Montmorillonite, Glimmer, Vermiculite, synthetische Kieselsäuren und synthetische Calciumsilicate oder deren Mischungen.
- 35

Als weitere Zusatzstoffe in an sich üblichen Mengen können ferner eingesetzt werden:

- 40 Bindemittel, wie:

Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat, Carboxymethylcellulose, Stärke, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polyvinylacetat oder deren Mischungen;

Entschäumer, wie:

Silikonemulsionen, langkettige Alkohole, Phosphorsäureester, Acetylendirole, Fettsäuren oder fluororganische Verbindungen, .

5

und

Komplexbildner, wie:

- 10 Salze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Salze der Trinitrilotriessigsäure oder Salze von Polyphosphorsäuren oder deren Mischungen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird der Sulfonylharnstoff a)
15 mit ggf. einem oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 eingestellt und zur Festformulierung getrocknet.

20

Die Herstellung der Suspension erfolgt in einem Rührbehälter durch Rühren der Komponenten und Vermahlung in einer Perlmühle.

Die entstandene Suspension wird durch Zugabe einer Säure oder
25 Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 eingestellt. Bevorzugt wird ein pH-Wert von 6,5 bis 7,5 und besonders bevorzugt von 6,8 bis 7,2 eingestellt.

Geeignete Säuren sind anorganische und organische Säuren wie
30 beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure oder p-Toluolsulfonsäure.

Geeignete Basen sind Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak und Amine. Bevorzugt wird NaOH verwendet.

35 Aus der entstandenen Suspension können die Festformulierungen nach mehreren Verfahren hergestellt werden.

Als bevorzugte Herstellverfahren für die genannten Festformulierungen sind die Sprühtrocknung und die Wirbelschichtagglomeration
40 zu nennen.

Besonders geeignet ist die Wirbelschichtgranulation (WSG). Je nach gewünschter Zusammensetzung der Festformulierung wird die Suspension, die alle Rezepturbestandteile enthält, in einer WSG-
45 Apparatur versprüht und agglomeriert.

Im allgemeinen erfolgt im Zuge der Wirbelschichtgranulierung eine ausreichende Trocknung des Granulats. Es kann jedoch vorteilhaft sein, der Granulation einen separaten Trocknungsschritt im gleichen oder in einem separaten Trockner nachzuschalten. Im Anschluß an die Granulation/Trocknung wird das Produkt abgekühlt und gesiebt.

Als Granulierflüssigkeit eignet sich Wasser. Weiterhin geeignet sind wässrige Lösungen von anorg. Salzen, nichtionischen Tensiden, anionischen Tensiden, Lösungen von Bindemitteln wie Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Stärke, Vinylpyrrolidin/Vinylacetat-Copolymere, Zucker, Dextrin oder Polyethylenglykol.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Festformulierungen können in Form von Pulver, Granulat, Briketts, Tabletten und ähnliche Formulierungsvarianten hergestellt werden. Neben Pulvern sind dabei Granulate besonders bevorzugt. Bei den Pulvern kann es sich um wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pulver handeln. Bei den Granulaten kann es sich um wasserlösliche oder wasserdispergierbare Granulate zum Einsatz in der Spritzapplikation oder um sog. Streugranulate zur Direktapplikation handeln. Die mittlere Teilchengröße der Granulate liegt im allgemeinen zwischen 200 µm und 2 mm.

Die erhaltenen Granulatformulierungen sind staubfreie, freifließende, nicht verbackende Produkte, die in kaltem Wasser gut löslich bzw. dispergierbar sind.

Aufgrund ihrer Eigenschaften können die Produkte leicht in größeren Mengen abgefüllt werden. Neben Gebinden wie Kunststoff-, Papier-, Laminatsäcken oder Beuteln können sie in Kartons oder anderen Bulk-Containern gehandhabt werden. Um eine Exposition des Anwenders weiter zu vermeiden, ist es möglich, die Produkte in wasserlöslichen Folienbeuteln, wie z.B. Polyvinylalkohol-Folienbeuteln, zu verpacken, die direkt in den Spritztank gegeben werden und sich dort auflösen. Für solche wasserlöslichen Folien können eingesetzt werden u.a. Polyvinylalkohol oder Cellulose-Derivaten wie Methylcellulose, Methyl-hydroxypropyl-cellulose oder Carboxymethylcellulose. Durch Portionierung in anwendungsgerechter Größe kommt der Anwender nicht mehr mit dem Produkt in Berührung. Vorzugsweise werden die wasserlöslichen Beutel in einer wasserdampfundurchlässigen äußere Hülle wie Polyethylen-Folie, polyethylen-laminiertes Papier oder Alufolie verpackt.

10

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Festformulierungen sind lagerstabil. Nach einem von den Zulassungsbehörden vorgeschriebenen Lagerungstests erfolgt die Lagerung 14 Tage bei 54°C. Die Abnahme des Wirkstoffgehalts läßt sich im Beispiel des

5 Tritosulfons durch die Zunahme des Gehalts des Zersetzungsprodukts AMTT ermitteln, das sich empfindlich bestimmen läßt.

Die nachstehende Tabelle erläutert die in den Beispielen eingesetzten Komponenten.

10

Tabelle 1

Name	chem. Bezeichnung	Bezugsquelle
15 Tamol®NH	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat	BASF AG
Ufoxane®3A	Natrium-Ligninsulfonat	Borregaard
Antischaummittel SRE®	Silikonölemulsion	Wacker-Chemie
Reax® 88 A	Natrium-Ligninsulfonat	Westvaco

20

Verfahrensbeispiele

Beispiel 1

25 Eine Mischung bestehend aus

1100 g destilliertem Wasser

7,6 g Antischaummittel SRE

212,5 g Reax 88 A

30 653g Tritosulfuron techn.

wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde mit wässriger Natronlauge (25%) auf den gewünschten pH-Wert von 5,1, 6, 7, 8 und 9 eingestellt. Danach

35 wurde die Suspension auf Petrischalen aufgegeben und im Vakuum-trockenschrank bei 70°C Trocknungstemperatur getrocknet. Die getrocknete Schicht wurde mittels eines Schabers aus der Petrischale ausgekratzt und durch ein 0,5 mm Sieb gedrückt. Die Feinteile wurden mittels eines 0,1 mm Siebes abgetrennt. Das

40 erhaltene Produkt wurde auf Wirkstoffstabilität geprüft.

Beispiel 2

Eine Mischung bestehend aus

45

203,2 g Tritosulfuron techn.

122,3 g Flucarbazon-Natrium techn.

11

4 g Antischaummittel SRE
55,1 g Tamol NH
110,2 g Ufoxane 3A
650 g destilliertem Wasser

5

wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde mit wässriger Natronlauge (25%) auf den gewünschten pH-Wert von 6,5 und 7,0 eingestellt. Danach wurde die Suspension auf Petrischalen aufgegeben und im Vakuumtrocken-

10 schrank bei 70°C Trocknungstemperatur getrocknet. Die getrocknete Schicht wurde mittels eines Schabers aus der Petrischale ausgekratzt und durch ein 0,5 mm Sieb gedrückt. Die Feinteile wurden mittels eines 0,1 mm Siebes abgetrennt. Das erhaltene Produkt wurde auf Wirkstoffstabilität geprüft.

15

Beispiel 3

Eine Mischung bestehend aus

20 101,6 g Tritosulfuron
528,6 g Dicamba techn.
6,4 g Antischaumemulsion SRE
102,7 g Reax 88A
637,9 g destilliertem Wasser

25

wurde in einem Rührbehälter gemischt. Zuerst wurde das Wasser und Reax 88A vorgelegt und das Dicamba eingetragen. Durch Zugabe von wässriger Natronlauge (25%) wurde das Dicamba zu einer Lösung umgesetzt. Danach wurden die restlichen Bestandteile eingemischt

30 und die Suspension in einer Perlmühle vermahlen.

Die entstandene Suspension wurde mit wässriger Natronlauge (25%) auf den gewünschten pH-Wert von 6, 7, 8 und 9 eingestellt. Danach wurde diese Suspension auf Petrischalen aufgegeben und im Vakuum-

35 trockenschränk bei 70°C Trocknungstemperatur getrocknet. Die getrocknete Schicht wurde mittels eines Schabers aus der Petrischale ausgekratzt und durch ein 0,5 mm Sieb gedrückt. Die Feinteile wurden mittels eines 0,2 mm Siebs abgetrennt. Das erhaltene Produkt wurde auf Wirkstoffstabilität geprüft.

40

Prüfmethoden

Der Wirkstoffgehalt und der AMTT-Gehalt der Formulierungen wurden jeweils mittels quantitativer HPLC bestimmt. Zur Untersuchung der

45 Lagerstabilität wurden Proben der jeweiligen Formulierung gemäß den Beispielen 1-3 für 14 d in fest verschlossenen Glasgefäßen bei 54°C gelagert. Anschließend wurden die Proben untersucht und

12

mit dem Vergleichswert zu Beginn der Lagerung (Nullwert) verglichen. Der Wirkstoffgehalt ist jeweils als relativer Anteil bezogen auf den Nullwert (in Prozent) angegeben. Die Lagerversuche wurden in Anlehnung an die Methode CIPAC MT 46 durchgeführt.

- 5 Dabei wird die Lagerzeitstabilität eines Produkts durch Kurzlagerung bei erhöhter Temperatur abgeschätzt.

Tabelle 2

10	Beispiel 1	Herstellung		Lagerung	Bemerk.
	PH Suspension	Wirkstoffe	Konz. Gew.-%	14 d, 54°C Gew.-%	
	5,1	Tritosulfuron AMTT	74,2 0,03	99,3 (rel.) 0,249	
15	6	Tritosulfuron AMTT	72,3 0,03	99,9 (rel.) 0,250	
	7	Tritosulfuron AMTT	71,7 0,033	100,8 (rel.) 0,178	
20	8	Tritosulfuron AMTT	67,5 0,026	100,5 (rel.) 0,056	Susp. ist hochviskos
	9	Tritosulfuron AMTT	72,4 0,035	97,7 (rel.) 0,234	Susp. ist hochviskos

Tabelle 3

25	Beispiel 3	Herstellung		Lagerung	Bemerk.
	PH Suspension	Wirkstoffe	Konz. Gew.-%	14 d, 54°C Gew.-%	
30	6,5	Tritosulfuron AMTT	40,5 0,025	98,8 (rel.) 0,164	
		Flucarbazon- Natrium	24,1	98,8 (rel.)	
35	7,0	Tritosulfuron AMTT	41,1 0,019	100 (rel.) 0,065	
		Flucarbazon- Natrium	24,3	99,5 (rel.)	

Tabelle 4

40	Beispiel 4	Herstellung		Lagerung	Bemerk.
	PH Suspension	Wirkstoffe	Konz. Gew.-%	14 d, 54°C Gew.-%	
45	6	Tritosulfuron AMTT Dicamba	11,9 0,009 60,4	91,3 (rel.) 0,470 100 (rel.)	
	7	Tritosulfuron AMTT Dicamba	11,9 0,007 58,7	99,7 (rel.) 0,011 100 (rel.)	

13

5	Beispiel 4	Herstellung		Lagerung	Bemerk.
	PH Suspension	Wirkststoffe	Konz. Gew.-%	14 d, 54°C Gew.-%	
8		Tritosulfuron	11,3	98,8 (rel.)	Susp. wird hochviskos
		AMTT	0,007	0,007	
9		Dicamba	58,5	100 (rel.)	Susp. wird hochviskos
		Tritosulfuron	10,4	102,6 (rel.)	
		AMTT	0,006	0,007	
		Dicamba	58,0	101,9 (rel.)	

10

Die Werte der Tabellen 2 bis 4 zeigen deutlich, daß die nach dem
 erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Festformulierungen
 lagerstabil sind, wenn der pH der Suspension oberhalb 6 liegt. Ab
 pH 8 wird die Suspension hochviskos, so daß eine Weiterverarbei-
 15 tung erschwert ist.

20

25

30

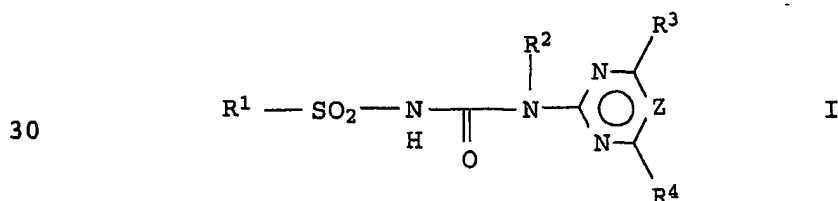
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung,
5 enthaltend
- a) ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze,
- 10 b) gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere Herbizide,
- c) gegebenenfalls einen Safener,
- 15 d) einen oder mehrere Formulierungshilfsstoffe,
- dadurch gekennzeichnet, daß man den Sulfonylharnstoff a) gegebenenfalls mit einem weiteren oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 einstellt und zur Festformulierung trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Herbizid a) einen Sulfonylharnstoff der Formel I verwendet,
- 25



in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- 40 R¹ N-(C₁-C₄-Alkyl)-N-(C₁-C₄-alkylsulfonyl)amino oder einen aromatischen oder heteroaromatischen Ring, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Benzyl, 1H-Pyrazol-5-yl, Pyridin-2-yl, Thiophen-3-yl und Imidazo[1,2-a]pyridin-3-yl, wobei der aromatische Ring gewünschtenfalls ein bis drei Substituenten tragen kann, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl,

15

3-Oxetanyloxycarbonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-
carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkyl-
sulfonyl, Formylamino, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino,
(C₁-C₄-Alkylcarbonylamino)-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkyl-
5 sulfonylamino, (C₁-C₄-Alkylsulfonylamino)-C₁-C₄-alkyl;

R² Wasserstoff oder Methyl;

R³ und R⁴ unabhängig voneinander
10 Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy,
C₁-C₄-Halogenalkoxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino,
Di-(C₁-C₄-alkyl)amino;

Z N, CH;
15

oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Herbizid a) einen Sulfonylharnstoff
20 verwendet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tritosul-
furon, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron,
Cinosulfuron, Halosulfuron-methyl, Ethametsulfuron-methyl,
Flazasulfuron, Imazosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfu-
ron, Primisulfuron-methyl, Pyrazosulfuron-ethyl, Rimsulfuron,
25 Sulfometuron-methyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron,
Tribenuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Prosulfuron, Etho-
xysulfuron, Azimsulfuron, Oxasulfuron, Sulfosulfuron, Iodo-
sulfuron, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Amidosulfuron,
Mesosulfuron, Flüpyrsulfuron-methyl, Iodosulfuron-methyl und
30 deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
als Herbizid a) Tritosulfuron oder ein landwirtschaftlich
brauchbares Salz davon verwendet.
35

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man ein Herbizid b) verwendet, ausgewählt aus
der Gruppe bestehend aus Cinidon-ethyl, Florasulam, Flucarba-
zon, Procarbazon, Bentazon, Dicamba, MCPA, Mecoprop-P, Clefo-
40 oxidim, Cyclooxidim und deren landwirtschaftlich brauchbaren
Salze.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man einen Safener c) verwendet, ausgewählt aus
45 der Gruppe bestehend aus Cloquintocet, Cloquintocet-mexyl,
Dicyclonon, Furilazol, Fenchlorazol; Fenchlorazol-ethyl, Me-

16

fenpyr, Mefenpyr-diethyl, Isoxadifen, Isoxadifen-ethyl und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Formulierungshilfsstoff d) einen festen Trägerstoff verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Formulierungshilfsstoff d) einen oberflächenaktiven Stoff verwendet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 0,5 bis 85 Gew.-% des Sulfonylharnstoffes a)
- 0 bis 75 Gew.-% des Herbizids b)
- 0 bis 50 Gew.-% des Safeners c)
- 15 bis 99,5 Gew.-% der/des Formulierungshilfsstoffe(s) d) verwendet.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspension auf einem pH-Wert von 6,5 bis 7,5 einstellt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspension auf einem pH-Wert von 6,8 bis 7,2 einstellt.
12. Verwendung der herbiziden Festformulierung gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

35

40

45

Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung, enthaltend

- 10 a) ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze,
- b) gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere Herbizide,
- c) gegebenenfalls einen Safener,
- 15 d) einen oder mehrere Formulierungshilfsstoffe,

wobei man den Sulfonylharnstoff a) gegebenenfalls mit einem weiteren oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und
20 einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 einstellt und zur Festformulierung trocknet.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT, cl. 01/10001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N47/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 34482 A (JAEGER KARL FRIEDRICH; BASF AG (DE); BERGHAUS RAINER (DE); BRATZ M) 13 August 1998 (1998-08-13) cited in the application	1-11
X	page 3, line 1-23 page 13, line 13-46 page 21, line 36 -page 22, line 2	12
Y	WO 98 42192 A (JAEGER KARL FRIEDRICH; BASF AG (DE); KROEHL THOMAS (DE); BERGHAUS) 1 October 1998 (1998-10-01)	1-11
X	page 3, line 4-22 page 13, line 11-39 page 21, line 9-21	12

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 2001

Date of mailing of the international search report

23/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten Application No
PC. . . 01/10001

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 764 404 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 March 1997 (1997-03-26)	1-11
X	page 2, line 41-57 page 5, line 9-18; examples 1-19	12
Y	HAY J V: "CHEMISTRY OF SULFONYLUREA HERBICIDES" PESTICIDE SCIENCE, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER, BARKING, GB, vol. 29, no. 3, 1990, pages 247-261, XP000202810 ISSN: 0031-613X page 251, paragraph 1	1-11
Y	EP 0 124 295 A (DU PONT) 7 November 1984 (1984-11-07) page 8, line 3-35 page 10, line 5-7 page 18, line 28-33; examples 1-9	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

Inten Application No

PCT/EP 01/10001

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9834482	A	13-08-1998	AU 6213398 A BR 9807183 A WO 9834482 A1 EP 0955809 A1 HU 0001090 A2 PL 335102 A1	26-08-1998 31-10-2000 13-08-1998 17-11-1999 28-08-2000 10-04-2000
WO 9842192	A	01-10-1998	AU 7520698 A BR 9808037 A WO 9842192 A1 EP 0971590 A1 HU 0001516 A2 PL 335963 A1 US 6242382 B1	20-10-1998 08-03-2000 01-10-1998 19-01-2000 28-08-2000 05-06-2000 05-06-2001
EP 0764404	A	26-03-1997	AT 204133 T DE 69614472 D1 EP 0764404 A1 JP 9143015 A NZ 299408 A US 5830827 A	15-09-2001 20-09-2001 26-03-1997 03-06-1997 27-07-1997 03-11-1998
EP 0124295	A	07-11-1984	AT 62106 T AU 558344 B2 BR 8401507 A CA 1231246 A1 DE 3484360 D1 DK 177684 A EP 0124295 A2 ES 531234 D0 ES 8505190 A1 GR 81904 A1 IE 57165 B1 JP 1799195 C JP 5008164 B JP 59205305 A NZ 207728 A US 4936900 A ZA 8402492 A AU 2631984 A	15-04-1991 29-01-1987 13-11-1984 12-01-1988 08-05-1991 05-10-1984 07-11-1984 16-05-1985 16-08-1985 12-12-1984 20-05-1992 12-11-1993 01-02-1993 20-11-1984 11-07-1986 26-06-1990 27-11-1985 29-08-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT, Nr. 01/10001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N47/36

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 34482 A (JAEGER KARL FRIEDRICH; BASF AG (DE); BERGHAUS RAINER (DE); BRATZ M) 13. August 1998 (1998-08-13) in der Anmeldung erwähnt	1-11
X	Seite 3, Zeile 1-23 Seite 13, Zeile 13-46 Seite 21, Zeile 36 -Seite 22, Zeile 2	12
Y	WO 98 42192 A (JAEGER KARL FRIEDRICH; BASF AG (DE); KROEHL THOMAS (DE); BERGHAUS) 1. Oktober 1998 (1998-10-01)	1-11
X	Seite 3, Zeile 4-22 Seite 13, Zeile 11-39 Seite 21, Zeile 9-21	12

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Oktober 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10001

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 764 404 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26. März 1997 (1997-03-26)	1-11
X	Seite 2, Zeile 41-57 Seite 5, Zeile 9-18; Beispiele 1-19	12
Y	HAY J V: "CHEMISTRY OF SULFONYLUREA HERBICIDES" PESTICIDE SCIENCE, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER, BARKING, GB, Bd. 29, Nr. 3, 1990, Seiten 247-261, XP000202810 ISSN: 0031-613X Seite 251, Absatz 1	1-11
Y	EP 0 124 295 A (DU PONT) 7. November 1984 (1984-11-07) Seite 8, Zeile 3-35 Seite 10, Zeile 5-7 Seite 18, Zeile 28-33; Beispiele 1-9	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung » zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 01/10001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9834482 A	13-08-1998	AU 6213398 A BR 9807183 A WO 9834482 A1 EP 0955809 A1 HU 0001090 A2 PL 335102 A1	26-08-1998 31-10-2000 13-08-1998 17-11-1999 28-08-2000 10-04-2000
WO 9842192 A	01-10-1998	AU 7520698 A BR 9808037 A WO 9842192 A1 EP 0971590 A1 HU 0001516 A2 PL 335963 A1 US 6242382 B1	20-10-1998 08-03-2000 01-10-1998 19-01-2000 28-08-2000 05-06-2000 05-06-2001
EP 0764404 A	26-03-1997	AT 204133 T DE 69614472 D1 EP 0764404 A1 JP 9143015 A NZ 299408 A US 5830827 A	15-09-2001 20-09-2001 26-03-1997 03-06-1997 27-07-1997 03-11-1998
EP 0124295 A	07-11-1984	AT 62106 T AU 558344 B2 BR 8401507 A CA 1231246 A1 DE 3484360 D1 DK 177684 A EP 0124295 A2 ES 531234 D0 ES 8505190 A1 GR 81904 A1 IE 57165 B1 JP 1799195 C JP 5008164 B JP 59205305 A NZ 207728 A US 4936900 A ZA 8402492 A AU 2631984 A	15-04-1991 29-01-1987 13-11-1984 12-01-1988 08-05-1991 05-10-1984 07-11-1984 16-05-1985 16-08-1985 12-12-1984 20-05-1992 12-11-1993 01-02-1993 20-11-1984 11-07-1986 26-06-1990 27-11-1985 29-08-1985

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.